

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



PCT/CT/REC'D 31 JUL 2000

WO00/33400

(51) 国際特許分類7  
H01M 4/02, 4/38, 10/40

A1

(11) 国際公開番号

(43) 国際公開日

2000年6月8日(08.06.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/06686

(22) 国際出願日

1999年11月30日(30.11.99)

(30) 優先権データ

特願平10/342893 1998年12月2日(02.12.98) JP  
特願平10/342894 1998年12月2日(02.12.98) JP  
特願平10/342885 1998年12月2日(02.12.98) JP  
特願平10/342886 1998年12月2日(02.12.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）

松下電器産業株式会社  
(MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)  
[JP/JP]  
〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)  
(72) 発明者；および  
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）  
森垣健一(MORIGAKI, Kenichi)[JP/JP]  
〒663-8033 兵庫県西宮市高木東町16-40-502 Hyogo, (JP)  
岩本和也(IWAMOTO, Kazuya)[JP/JP]  
〒593-8304 大阪府堺市家原寺町2-19-20 Osaka, (JP)  
越名 秀(KOSHINA, Hizuru)[JP/JP]  
〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka, (JP)

島村治成(SHIMAMURA, Harunari)[JP/JP]

〒573-1103 大阪府枚方市樟葉野田2-56-3 Osaka, (JP)

新田芳明(NITTA, Yoshiaki)[JP/JP]

〒573-1122 大阪府枚方市西船橋1-53-6 Osaka, (JP)

(74) 代理人

岩橋文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.)

〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地

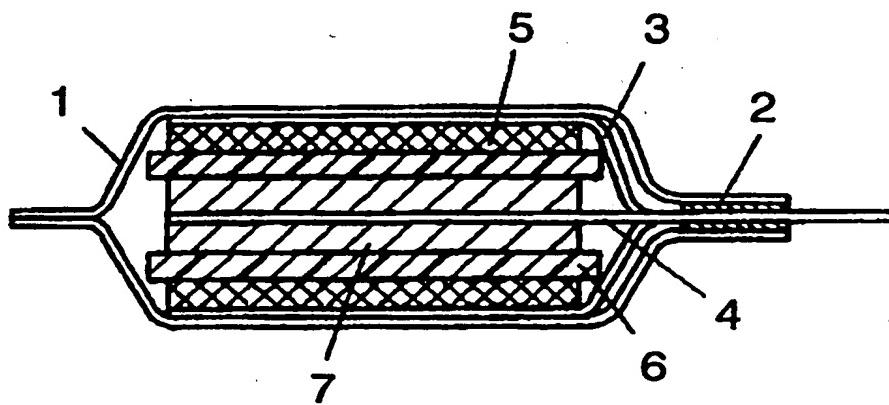
松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類  
国際調査報告書

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 非水電解質二次電池



(57) Abstract

A non-aqueous electrolyte secondary cell is characterized in that the negative plate is made chiefly of composite particles of which at least part of the core particles containing at least one kind among tin, silicon, and zinc as a constituent element are coated with a solid solution or an intermetallic compound consisting of the constituent element constituting the core particles and at least one element selected from the group consisting of Group 2 elements of the periodic table except the constituent element, transition elements, Group 12 elements, Group 13 elements, and Group 14 elements except carbon and in that the secondary cell includes a non-aqueous electrolyte and a solid electrolyte of polymer gel. Thus, gas is hardly produced even while the secondary cell is stored at high temperatures, the energy density is high, and the cycle life characteristics and high-rate charging/discharging characteristics are excellent.

本発明は非水電解質二次電池に関するものであり、その負極に、主たる材料として、錫、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用し、かつ、非水電解液およびポリマーゲルからなる固体電解質を有することを特徴とするものである。上述の構成を採用することにより、高温保存時にガス発生が極めて少なく、高エネルギー密度でかつ、サイクル寿命特性、高率充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロヴァキア
BA ポスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルガニア・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドavia	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア田ユーロスラヴィア 共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	IN インド	US 米国
CM カメルーン	IS アイスランド	IT イタリア	UZ ウズベキスタン
CN 中国	JP 日本	KE ケニア	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	KE ケニア	KG キルギスタン	YU ユーロスラビア
CU キューバ	KP 北朝鮮	KR 韓国	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	PL ポーランド	PT ポルトガル	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	PT ポルトガル	RO ルーマニア	
DE ドイツ	RO ルーマニア		
DK デンマーク			

## 明細書

## 非水電解質二次電池

## 5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関するもので、特に、負極材料および非水電解質の改良により、充放電容量および充放電サイクル寿命などの電気化学特性が改善された、非水電解質二次電池（以下単に電池という）に関するものである。

## 10 背景技術

近年、携帯情報端末、携帯電子機器等の移動体通信機器、携帯電子機器の主電源、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に利用されている非水電解質を使用したリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。

15 有機電解液を用い、炭素材料を負極活物質、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池は、水溶液系の二次電池に比べて電圧、エネルギー密度が高く、かつ低温特性が優れている。また、負極にリチウム金属を用いていないことからサイクル安定性、安全性にも優れており、急速に実用化されている。また、有機電解液を含有する高分子（ポリマー）ゲル状電解質を用いたリチウムポリマー電池も薄型・軽量の新電池系として開発されつつある。

20 ポリマー電解質電池は Armand らによってポリエチレンオキサイドと電解質塩からなるポリマー電解質を用いた電池が提案（Second International Meeting on Solid Electrolytes, Extended Abstracts, p20-22 (1978), 米国特許第 4,303,748 号）されて以来、種々の研究が行われている。しかし、例えば、「導電性高分子」  
25 緒方直哉編 講談社、(1990) や 「Polymer Electrolyte Reviews」, Vols. 1 and 2, Elsevier, London (1987, 1989) に各種ポリマー電解質材料が記載されているが、これらの室温でのイオン伝導度は  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  S/cm のレベルに止まっている。

イオン伝導度を向上させる別のアプローチとして、ポリマー中に有機電解液の

溶媒を可塑剤として含有させることにより、 $10^{-3}$  S/cm レベルのイオン伝導度を容易に達成できるタイプの電解質が提案され (J. Electrochem. Soc., 137, 1657 (1990), 米国特許第 5085952 号, 同第 5223353 号, 同第 5275750 号など)、ポリマーゲル電解質と呼ばれている。このポリマーゲル電解質を用いたポリマー電池はイオン伝導度の向上により、リチウムイオン電池と同程度の特性が期待されるが、容量面では正、負極合剤中にもポリマーを含有することが必要であるため、電池容器中の活物質量（密度）が低下する。したがって、同一の正、負極材料を用いた場合、リチウムポリマーニーク電池はリチウムイオン電池よりもエネルギー密度が低下するという課題がある。

負極材料として高容量であるリチウム金属を用いた場合は、充電時に負極にデンドライト状の析出が起こり、充放電を繰り返すことによりセパレータやポリマーゲル電解質を突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したリチウムは比表面積が大きいため反応活性度が高く、ポリマーゲル電解質の可塑剤（溶媒）と反応して不活性化し、充放電効率を低下させる。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウムニード電池は、低い信頼性、および短いサイクル寿命に問題があった。

このようなデンドライトを抑制するために、金属リチウムに代えてリチウム-アルミニウム合金やウッド合金に代表されるリチウム合金が負極材料として提案された。このようなリチウムと合金化が可能な金属およびそれら金属を少なくとも一種含んだ合金の場合、初期の充放電サイクルの段階において電気化学的に比較的高容量な負極材料となりうる。しかしながら、充放電によりリチウムとの合金化とリチウムの脱離の繰り返しにより、元来の骨格合金の結晶構造を維持してはいるが、相変化を生じたり、あるいは元素の骨格合金とは相違する結晶構造に変化してしまう場合がある。この場合、活物質であるリチウムのホスト物質である金属または合金の粒子が膨張・収縮を起こし、充放電サイクルの進行に伴い、結晶粒にストレスがかかった結果、クラックが生じ、粒子の微細化、ひいては極板からの脱落が進む。粒子が微細化することにより粒界抵抗および粒界接触抵抗が増大する。その結果、充放電時の抵抗分極が増大し、電圧制御した充電時には、充電深度が浅くなり、充電電気量が少ないものとなる。一方、放電時には抵抗分

極により電圧降下が起こり、放電終止電圧に早く到達する。したがって、充放電容量・サイクル特性ともに、優れたものとはなり難い。

さらに金属リチウムおよびリチウム合金を負極とした系に、通常使用されている炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸プロピレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の溶媒を用いた場合には、充電状態の電池を高温で保存した場合に電解液が分解し、ガスが発生したり、あるいは繰り返し充放電を行った場合には、負極の充放電反応と平行して、電解液のガス化反応が起こり、充放電効率を低下せしめ、結果としてサイクル特性が低下するといった課題がある。

10 現在、リチウム二次電池は負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用し実用化に至っている。通常、炭素負極には金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、現在使用されている炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は  $372 \text{ mA h/g}$  であり、Li 金属単体の理論容量の 10 分の 1 程度と少ない。

15 一方、黒鉛系炭素材料を負極材料に用いた場合に、炭酸プロピレンを用いた電解液を適用すると、電解液の分解が金属リチウムよりも貴な電位で起こり、その結果、リチウムイオンが黒鉛の層間にインターラートせず、電池として動作しない。そこで、現在市販されている黒鉛系の負極材料を用いたリチウム二次電池では炭酸エチレンを含有した電解液が多用されている。しかしながら、炭酸エチレンは融点が  $37^\circ\text{C}$  と室温より高く、そのために低温下では電解液のリチウムイオン伝導度が急激に低下し、充放電特性が低下する。

また、 $\text{TiS}_2$  等の無機化合物材料を負極活性物質として用いた場合には、リチウムの挿入・脱離（インターラーション・デインターラーション）は金属リチウムやリチウム合金に比して十分貴な電位で起こる。そのために、電解液と接触しても還元分解が起こることはない上、黒鉛系材料で適用できなかつた炭酸プロピレンのように電解液が分解によりリチウムの挿入・脱離が阻害されることもなく、用いる電解液の選択の幅は拡大される。しかしながら、これら無機化合物材料を使用した負極の電位が貴なため、電池電圧は低いものとなり、高エネルギー密度化には不利なものとなる。

また、支持電解質については、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ はいずれも熱安定性に課題を有していると同時に、上記含ふつ素無機アニオン塩は電解液中に僅かに含まれる水と反応し、分解するといった課題を有する。

また、非水電解質にリチウムイオン導電性ガラス状固体電解質を用い、全固体電池とする場合には、電極中でのイオン伝導性を確保・維持するために電極中に該固体電解質粉末を混合する必要がある。このようにした電極は堅く脆いものであり、電極材料の充放電に伴う膨張・収縮を吸収することができない。すなわち、電極全体が膨張するのみで、弾性がないために一度膨張した電極は収縮が起こらない。そのために粒子間の接合不良が起り、充放電に寄与しない電極材料粒子が増大し、その結果、電池特性が低下するといった課題がある。

他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、スズ (Sn)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn) のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{LiZn}$  であり、この組成範囲では金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量はそれぞれ 993 mAh/g、4199 mAh/g、410 mAh/g であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

また他の化合物負極材料として、特開平7-240201号公報には遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、特開平9-63651号公報には4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が  $\text{CaF}_2$ 型、 $\text{ZnS}$ 型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。

しかしながら、上記の高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料に比べて充放電サイクル特性が悪い。その原因是負極材料の体積膨張と収縮による負極材料の破壊のためと推定される。

一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構

造が $\text{CaF}_2$ 型、 $\text{ZnS}$ 型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

特開平7-240201号公報に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物  
5 負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。

また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例に  
10  $\text{Li-Pb}$ 合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる $\text{Mg}_2\text{Sn}$ においても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。このため充、放電特性に劣る。

15 本発明は上記した従来の電池の課題を解決しようとするものである。

### 発明の開示

本発明はリチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極および、非水電解質としてポリアルキレンオキサイドまたはその誘導体、特定のフッ素含有ポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリエステルおよびメタクリレートとエチレンオキサイドの共重合体の少なくとも一つからなるポリマーを使用したポリマーゲル電解質またはリチウムイオン導電性ガラス状固体電解質を備えた非水電解質二次電池である。  
20

本発明の電池の負極は、主たる材料として、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用することを特徴とする。  
25

上記構成により、負極材料の膨張によって生じる正負極間の内部短絡を抑制す

ることができ、高容量かつ充放電サイクル特性に優れ、かつ、高エネルギー密度の電池を提供することができる。

さらに、本発明のリチウムイオン導電性ガラス状固体電解質は、第1の成分として少なくとも硫化リチウムを含み、第2の成分として硫化けい素、硫化りんおよび硫化ほう素からなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の化合物を含み、第3の成分としてりん酸リチウム、硫酸リチウム、ほう酸リチウム、けい酸リチウムからなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の化合物より合成されるリチウムイオン導電性ガラス状固体電解質を用いる。

本発明の構成により、高温保存時にガス発生が極めて少なく、また、繰り返し充放電に際しても、負極の充放電効率が低下せず、広い温度範囲で使用でき、高エネルギー密度かつ繰り返し使用による放電容量の低下が少なく、かつ高率充放電特性に優れた新規な非水電解質二次電池が得られる。

#### 図面の簡単な説明

15 図1は本発明の扁平型非水電解質電池の断面図、図2は本発明の円筒型電池の縦断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる負極材料は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子を使用する。固相Aはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種と、前記構成元素を除いた周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物からなる。以下、上記負極材料を「複合粒子」と呼ぶ。負極材料として上記複合粒子を用いることで固相Bが固相Aの充放電で起きる膨張・収縮を抑える役割を担って充放電サイクル特性の優れた負極材料が得られる。

本発明の負極材料で固相Aは高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているもの

と考えられる。また固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは充放電サイクル特性の改善に寄与している。固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。

すなわち、本発明で使用する負極材料は、高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む粒子を微細化が起こりにくい固溶体または金属間化合物で被覆したものである。被覆層の固溶体または金属間化合物が、電気化学的なりチウムの吸蔵・放出に伴って起こる核粒子の結晶構造変化すなわち大きな体積変化を拘束することができ、核粒子の微細化を抑制する。

次に、負極材料に用いる複合粒子の製造方法について述べる。

10 複合粒子の製造方法の一つとして、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成の溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法および回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。固相線温度は仕込み組成から決まるものである。溶融物の急冷凝固により、粒子の核として固相A粒子が析出し、その固相A粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相Bを析出させる。その後の熱処理により、各固相A、Bの均一性を高めることができる。また、上記熱処理をしない場合でも、本発明に適した複合粒子を得ることができる。また冷却方法は上記した以外でも十分に高速冷却可能な方法であれば用いることができる。

20 その他の製造方法としては、固相Aの粉末の表面に、固相Bを形成するのに必要な元素からなる付着層を形成させ、それを、固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。この熱処理により、固相A中の成分元素が付着層に拡散して、被覆層として固相Bが形成される。付着層の形成は、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。メカニカルアロイング法においては熱処理をしなくてもよい。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

25 負極用の導電材は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電

性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電材のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。

- 導電材の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が  
5 好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また本発明の負極材料（複合粒子）  
はそれ自身電子伝導性を有するため、別途導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。この分複合粒子の添加量を増すことができる。

負極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテ  
10 トラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、スチレ  
ンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合  
体（F E P）、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共  
重合体（P F A）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ  
化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオ  
15 ロエチレン共重合体（E T F E樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T  
F E）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テ  
トラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合  
体（E C T F E）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオ  
ロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パフルオロメチルビニルエーテル-  
20 テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材  
料の（N a<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の  
(N a<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の  
(N a<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料  
の（N a<sup>+</sup>）イオン架橋体を挙げることができ、これらの材料を単独または混合物  
25 として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチ  
レンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体ま  
たは前記材料の（N a<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または  
前記材料の（N a<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または  
前記材料の（N a<sup>+</sup>）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体また

は前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体である。

負極用集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、纖維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

正極活物質には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B}$  のうち少なくとも一種)、(ここで  $x=0 \sim 1.2$ 、 $y=0 \sim 0.9$ 、 $z=2.0 \sim 2.3$ ) が挙げられる。ここで、上記の  $x$  値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

正極用導電材は、用いる正極材料の充、放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素纖維、金属纖維などの導電性纖維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体

などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができ。これらの導電剤の中で、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

正極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。上記の負極用結着剤が好適に使用されるがその中でも、より好ましい材料はPVDF、PTFEである。

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充、放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、上記の負極用集電体が好適に使用される。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

負極板と正極板に使用される電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0～30重量%が好ましい。

負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

以下、本発明の電池に用いられる材料について詳細に説明する。

本発明の電池に用いられる正極および負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活性物質や負極材料を主体とし、それに導電剤、結着剤等を加えた合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

#### (複合粒子の製造)

表1に本発明の実施例で用いた複合粒子の固相Aと固相Bの成分（単体元素、金属間化合物、固溶体）、仕込み時の元素比率、溶融温度、および固相線温度を示す。各元素の原料には市販の高純度試薬を使用した。

複合粒子を構成する各元素の粉体またはブロックを、表1に示す仕込み比率で溶解槽に投入し、表1に示す溶融温度で溶解し、その溶融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を表1に示す固相線温度より10°C~50°C程度低い温度で不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この  
5 熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することにより45μm以下の複合粒子を得た。これらの複合粒子は電子顕微鏡観察結果から固相A粒子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆されていることが確認できた。

なお本発明の負極材料を構成する元素は、固相AがSnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてFeおよびMo、12族元素としてZnおよびCd、1  
10 3族元素としてIn、14族元素としてPbを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相（固相A）が主にSnを主体とした相で、もう一つ別の相（固相B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さら  
15 に、相AはSnのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

さらに、負極材料を構成する元素は、固相AがSiの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCoおよびNi、12族元素としてZn、13族元素として  
20 Al、14族元素としてSnを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相AがZnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCuおよびV、12族元素としてCd、13族元素としてAl、14族元素としてGeを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相（固相A）が主にSi、Znを主体とした相で、もう一つ別の相（固相B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相Aは、Si、Znのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在して

いる場合も含まれる。

(負極板)

負極板6は、上記条件で合成された複合粒子75重量%に対し、炭素粉末20重量%とPVDF5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリドンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。また、PVDFに代えて、ポリマーゲル電解質を構成するポリマーも使用した。

(正極板)

正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、炭素粉末10重量%とPVDF5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。また、PVDFに代えて、ポリマーゲル電解質を構成するポリマーも使用した。

(ポリマーゲル電解質)

ポリマーゲル電解質のポリマーにはポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドまたはその誘導体を骨格とするポリマーが使用できる。アルキレンオキサイドは比較的低融点のポリマー材料であり、リチウム塩の溶解度が大きく、取り扱いが容易である特徴を有している。イオン伝導度が低いという課題は有機溶媒を可塑剤として用いることにより解決される。

ポリマーゲル電解質に使用される他のポリマーはフッ化ビニリデン、6フッ化プロピレン、4フッ化エチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルの群の中から選ばれた2種または3種の共重合体である。特に好ましくはフッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの共重合体である。この共重合体は化学的安定性に優れしており、また熱溶着することも可能である。さらに、フタル酸エステルなどの可塑剤とともにテトラヒドロフラン(THF)、アセトンなどの溶媒に溶解し、キャスト・乾燥してフィルムを作製した後エーテルなどの溶媒で可塑剤を溶出することにより、多孔質フィルムが得られる。この多孔質フィルムに電解液を注液するとゲル電解質が得られる。このため、一体化した電極構成を作製した後、最後に電解液を注入しゲル電解質を製造することができる。

ポリマーゲル電解質に使用されるさらに他のポリマーはポリアクリロニトリルまたはポリアクリロニトリルを主成分とし、アクリル酸メチル、ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどとの共重合体を骨格とするポリアクリロニトリル系ポリマーである。また、これらポリマーはフッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエーテル系樹脂などとのポリマーアロイとして用いることも可能である。  
5 ポリアクリロニトリル系ポリマーは最も汎用性に富む高分子材料の一つであり、ジメチルホルムアミドなどの溶媒に溶解し、あるいは有機電解液と加熱し溶解した溶液をキャストしてフィルム化することも可能である。さらに、上記溶液を、不織布状の多孔質体に有機電解液を含浸し、加熱・冷却することによりゲル状フィルムを得ることができる。ここに得られたゲル状フィルムは取り扱いが容易であり、さ  
10 らに難燃性であるという特徴を有している。

ポリマーゲル電解質に使用される他のポリマーはポリエチレンテレフタート、  
ポリブチレンテレフタートまたはその誘導体を骨格とし、メタクリル酸エチル、  
スチレン、酢酸ビニルなどとの共重合体であるポリエステル系ポリマーである。  
15 これらポリエステル系ポリマーもまた、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、  
ポリエーテル系樹脂などとのポリマーアロイとして用いることも可能である。ポ  
リエステル系ポリマーは最も汎用性に富む高分子材料の一つであり、化学的安定  
性に優れ、フレキシブルで機械的強度が強いフィルムを作製することが可能であ  
る。

20 ポリマーゲル電解質に使用される他のポリマーはメタクリレートとエチレンオ  
キサイドの共重合体である。メタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタク  
リレートなどと分子量1000以下のポリエチレンオキサイドの混合溶液に有  
機電解液と重合開始剤を加えた溶液を正負極電極上にキャストした後、熱または  
紫外線照射などにより、電極上で直接重合し、ゲル電解質層を形成するこ  
25 能である。

ポリマーゲル電解質に含有させる電解液は、非水溶媒と、その溶媒に溶解する  
リチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボ  
ネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ブチレンカーボネート（B C）、  
ビニレンカーボネート（V C）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネー

- ト (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC) などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -アブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これら溶媒は一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネートおよび脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えばLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiB<sub>10</sub>C<sub>110</sub>、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げができる。これらは上記非水溶媒に単独または二種以上を組み合わせて溶解して電解液として使用することができるが、特にLiPF<sub>6</sub>を含ませることがより好ましい。

本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩としてLiPF<sub>6</sub>を含む電解液である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されない。正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非

水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2～2 mol/lが好ましい。特に、0.5～1.5 mol/lとすることがより好ましい。

さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解液に添加することも有効である。例えば、トリエチルfosファイト、トリエタノールアミン、

- 5 環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

さらに本発明の電池のセパレータ部には、微粒子分散剤、フィラー、不織布などの構造補強材が含まれている。構造補強材としては有機電解液やポリマー材料と化学変化を起こさない微粒子や纖維状材料であれば何でも用いることができる。

なかでも、表面を疎水化処理（例えばシランカップリング処理）したシリカ、アルミナなどの酸化物の微粒子（粒径1 μm以下）あるいはポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーの纖維もしくは不織布を用いることができる。構造補強材の添加量は特に限定されないが、ポリマーゲル電解質セパレータ部の0～40重量%の範囲が好ましい。

本発明の新負極材料およびポリマー材料と組み合わせることにより、サイクル特性および信頼性に優れた、高エネルギー密度のリチウムポリマーニュートラル電池が得られる。

上記ポリマーゲル電解質以外に、本発明はリチウムイオン導電性ガラス状固体電解質（以下固体電解質）を使用することができる。

本発明の固体電解質は、第1の成分として少なくとも硫化リチウムを含み、第2の成分として硫化けい素、硫化りんおよび硫化ほう素からなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の化合物を含み、第3の成分としてりん酸リチウム、硫酸リチウム、ほう酸リチウム、けい酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物を含む3つの成分から合成される。合成に際しての固体電解質の仕込み組成は、特に限定されたものではなく、得られた物質がガラス状であって、かつリチウムイオン伝導性を示し、さらに、酸化分解電圧が電池の使用条件以上のものであればよい。

本発明の固体電解質はガラス転移温度が300°C以上、結晶化温度が400°C

以上と極めて熱的安定性が高いものである。このために、電池の高温保存時におけるガス発生、特性劣化が極めて小さなものとなる。さらに、上記固体電解質はガラス状であるがゆえに、リチウムイオンの伝導経路は、結晶質固体電解質と異なり、等方性があり、固体電解質粉末のどの面でも導電性を得ることが可能である。したがって、粉末状の電極材料を混合した場合に、接触面は自由にできるという利点を有する。

また、上記固体電解質は第3成分としてオキソ酸塩を有することにより、無添加のものに比べて耐酸化分解電圧が著しく高いものとなり、ほぼ10Vに達する。これは無添加の場合、ガラス骨格が-Si-S-Si-のみからなるのに対し、オキソ酸塩を添加することにより局所的にSi-S結合より強固なSi-O結合を有する-Si-O-Si-骨格が混在するようになるためと推定される。この様に、本発明の固体電解質は強固な結合を有するため、正極材料は4V以上の高電圧を発生させる材料でも使用可能である。

また、オキソ酸塩を添加しない場合には固体電解質が金属リチウムと接触した場合に接合界面のインピーダンスが経時に高くなるといった課題があるが、オキソ酸塩を添加することにより、固体電解質が金属リチウムと接触した場合でも界面インピーダンスの増大は抑制される。このことから本発明の固体電解質は金属リチウムとの接触に対する安定性も向上するといった好ましい作用も有する。

上記負極材料と本発明の固体電解質を組み合わせることにより、広い温度範囲での信頼性を確保し、サイクル特性に優れた、高容量の電池を提供することができるものである。

以下、本発明の電池の構造について代表的な扁平型の電池と円筒型の電池を例として具体的な実施例により説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

25

#### (実施例1)

図1は扁平型非水電解質電池の断面図を示したものである。電池はアルミニウムラミネート製の電池ケース1、リード部溶着シール2、アルミニウム製の正極リード3、活物質としてリチウム含有複合酸化物などを用いた正極板5、ポリエ

チレンオキサイドなどのポリマー材料と電解液および構造補強材からなるゲルポリマー電解質のセパレータ部6、活物質として本発明の複合粒子を用いた負極板7、銅製の負極リード4からなる。

ゲルポリマー電解質のポリマー材料は分子量80万から200万のポリエチレンオキサイド(PEO)を用いた。

PEOはアセトンとエチレンカーボネート(EC)などの混合溶液に溶解して使用した。さらに活物質である本発明の複合粒子と導電材のカーボンブラックをこの溶液に混合分散させたペーストを負極集電体である銅製芯材に塗着し、溶媒を乾燥除去した後所定寸法に切断することにより負極板7が得られた。

正極5はLiCO<sub>2</sub>とカーボンブラックとを上記PEO溶液に混合分散したペーストを正極集電体であるアルミニウム製芯材に塗着し、負極板7と同様に加工することにより得られた。

セパレータ部6はPEOを有機電解液に加熱溶解し、構造補強材であるポリプロピレン製不織布に含浸後、冷却してゲル電解質層を形成したものである。

正極板5、セパレータ部6と負極板7を積層加圧して電極群とし、電池ケース1内に入れた後、開口部のラミネートフィルムを熱溶着し、扁平型電池とした。ゲル化あるいは電極、セパレータ部の接合が不十分な場合は、封口前に加熱工程を組み込むことも可能である。

電解液はECとEMCを体積比1:1で混合した混合溶媒に、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1.0モル/1の濃度に溶解させたものを用いた。

本実施例の電池を、それぞれ20℃で5mAの定電流で4.1Vまで充電し、5mAの定電流で2.0Vまで放電する充放電サイクルを行った。充放電サイクルは100サイクルまで行い、初期放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として、表2に示す。

比較のために、負極材料として球状黒鉛を使用し、ポリマー材料はPEOをそれぞれ用い実施例1と同様に構成した電池を比較例とし表2に示した。

表2の結果から、本発明のポリマーゲル電解質を用い、本発明の複合粒子を用いることにより、従来の炭素材料よりも高容量で、かつサイクル特性、信頼性に優れた高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることが判る。

## (実施例2)

- 実施例1において、ポリマー材料としてフッ化ビニリデンー6フッ化プロピレン共重合体(PVDF-HFP)を用いた。複合粒子材料Cと導電材のカーボンブラックをPVDF-HFPと混合し、N-メチルピロリドンとフタル酸ジブチルの混合液に混合分散して得られたペーストを負極集電体である銅製芯材に塗着し、乾燥後所定寸法に切断して負極板を得た。正極はLiCO<sub>2</sub>、カーボンブラックおよびPVDF-HFPをN-メチルピロリドンとフタル酸ジブチルの混合液に混合分散したペーストを正極集電体であるアルミニウム製芯材に塗着し、  
負極板と同様に加工することにより得た。セパレータはPVDF-HFPと構造補強材である疎水性処理を行った酸化珪素微粒子を上記混合液に分散ペースト化し、塗着・乾燥して得られたものである。正極板、セパレータと負極板を熱ローラーで溶着した後、ジエチルエーテル中に可塑剤のフタル酸ジブチルを溶出させることにより、多孔質ポリマー電極群が得られた。この電極群を電池ケース1内に入れた後、実施例1と同じ有機電解液を注液し、ゲルポリマー電解質を形成した。最後に開口部のラミネートフィルムを熱溶着した。
- 電池の評価結果を表2に示す。表2の結果から、本発明のポリマーゲル電解質を用い、本発明の複合粒子を用いることにより、従来の炭素材料よりも高容量で、かつサイクル特性、信頼性に優れた高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることが判る。

## (実施例3)

- 実施例1においてポリマー材料としてポリアクリロニトリル(PAN)を用いた。PANを溶剤のジメチルホルムアミドに溶解させた溶液に、本発明の複合粒子と導電材のカーボンブラックを混合分散させたペーストを負極集電体である銅製芯材に塗着し負極を製造した。正極はLiCO<sub>2</sub>、カーボンブラックおよびPANを混合分散させたペーストを用いて作製した。次に正、負極板をアセトンまたはエタノールで洗浄しジメチルホルムアミドを除去した。

セパレータにはPAN製不織布状フィルムを用いた。

正極板、セパレータと負極板を積層して電極群を作製し、実施例1同じ有機電解液を注液した後、熱板に挟み込み加熱圧縮、冷却することにより電極群の一体化と電解液のゲル化を行い、電池ケース1に挿入・封止した。

電池の評価結果を表2に示す。表2の結果から、本発明のポリマーゲル電解質を用い、本発明の複合粒子を用いることにより、従来の炭素材料よりも高容量で、かつサイクル特性、信頼性に優れた高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることが判る。

#### (実施例4)

10 実施例1において、ポリマー材料としてポリブチレンテレフタレートとメタクリル酸エチルとの共重合体であるポリエステル系ポリマー(PET)を用い、ギ酸と酢酸エチルの混合溶剤に溶解し、さらに複合粒子材料Cとカーボンを添加してペーストを調合した。上記ペーストを実施例1と同様に、塗布、乾燥して負極を作製した。

15 正極はLiCoO<sub>2</sub>、カーボンブラックおよびPETを混合分散させたペーストを用いて作製した。

セパレータはPETを構造補強材であるポリプロピレン製不織布に含浸後、乾燥により溶剤を除去して多孔質化した。

20 正極板、セパレータと負極板を積層して電極群を作製し、実施例1と同じ有機電解液を注液した後、熱板に挟み込み加熱圧縮、冷却することにより電極群の一体化と電解液のゲル化を行い、電池ケース1に挿入・封止した。

電池の評価結果を表2に示す。表2の結果から、本発明のポリマーゲル電解質を用い、本発明の複合粒子を用いることにより、従来の炭素材料よりも高容量で、かつサイクル特性、信頼性に優れた高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることが判る。

#### (実施例5)

実施例1において、ポリマー材料としてエチレン-メタクリル酸共重合体のN-a+イオン架橋体を接着剤とし、増粘材のカルボキルメチルセルロースを加えた水

溶液に本発明の複合粒子とカーボンブラックを混合分散させたペーストを用いて負極板を作製した。上記溶液を使用して正極板を作製した。

- 引き続き、ジメタクリルエチレングリコールと分子量10000以下のポリエチレンオキサイドの混合溶液に実施例1と同じ有機電解液と光重合開始剤および  
5 構造補強材のポリプロピレン製フィラーを加えた溶液を正、負極板上にキャストした後、アルゴン雰囲気下で紫外線照射を行った。この様にして、極板上で直接上記組成を光重合し、極板表面にゲル電解質層(PMMA-PEO)を形成した正負極を積層した。

電池の評価結果を表2に示す。表2の結果から、本発明のポリマーゲル電解質を用い、本発明の複合粒子を用いることにより、従来の炭素材料よりも高容量で、かつサイクル特性、信頼性に優れた高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られることが判る。

なお、上記実施例1～5で用いたポリマーゲル電解質はいずれも $10^{-3} \text{ S/cm}$ レベルのイオン伝導度を有している。

#### (実施例6)

図2には本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納され  
20 ている。そして、上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。

電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、  
25 アルミニウムなどの金属あるいはこれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るために各種エンジニアリングプラスチックスおよびこれと金属の併用したものを用いることも可能である。

絶縁リング8は極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁のほか、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としてはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの炭酸塩などが挙げられる。

キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流または交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

以下、セパレータに固体電解質を使用した円筒電池の実施例を説明する。

（固体電解質および固体電解質シートの製造法）

リチウムイオン導電性ガラス状固体電解質（固体電解質）は以下の様にして作製した。

りん酸リチウム、硫化リチウム、二硫化けい素をモル比で1：63：36に混合したものをガラス状カーボンるつぼに入れ、乾燥窒素雰囲気中で1000℃で2時間溶融し、その融液を双ローラーで急冷した。得られた固体電解質ガラスを粉碎し、固体電解質粉末とした。同様の方法で他の原料の組み合わせの固体電解質も合成した。結果を、表3に示す。なお、表中イオン伝導度は、交流インピーダンス法により測定した結果を、耐酸化分解電圧は電位走査法により測定した結果を示した。

ついで、上記で得られた固体電解質粉末98重量%にPTFE2重量%を加え、乳鉢で十分混合し、弾性体としたものを、ローラーで圧延し、固体電解質シート

とした。

(負極板)

- 負極板6は、得られた複合粒子60重量%に対し、固体電解質粉末15重量%、炭素粉末20重量%とPVDF5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

(正極板)

- 正極板5は、LiOCO<sub>2</sub>粉末70重量%に対し、固体電解質粉末15重量%、炭素粉末10重量%とPVDF5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

以上の様にして、表1の材料を負極に、表3の材料a～1を固体電解質に用いた電池を作製した。なお、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mmである。これらの電池を100mAの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、同じく定電流100mAで2.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。なお、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表4に示した。

さらに、表4には、同じ構成で100mAの定電流で、4.1Vになるまで充電し、一旦、2.0Vになるまで放電し、初期の電池容量をチェックした後、再度、同条件で4.1Vまで充電した電池を85°Cで60日間保存した際の容量維持率も示した。保存した際の容量維持率は保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の比率で示す。

比較のために、本発明の電解質を使用し、負極に黒鉛とAl-Li合金を使用した電池を製造し、試験を行なった。

さらに保存後のガス発生を確認するために、電池に穴を空け、流動パラフィン中でガス捕集を試みたが、いずれの電池からもガスは捕集できなかった。このことから、本発明の電池においてガス発生はなかったものと判断される。

表4から、本発明の電池が、従来の炭素材料やAl-Li合金を負極材料としたものよりも高容量で、かつサイクル特性、高率充放電特性および、高温保存

特性に優れたものであることが判る。

また、本実施例に用いた固体電解質の仕込み組成は、特に限定されたものではなく、得られた物質がガラス状であって、かつリチウムイオン伝導性を示し、さらに、酸化分解電圧が5V以上であればよい。本実施例における固体電解質は仕込み組成を特に限定するものではない。

また、本発明の電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

さらに、本発明の電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができ  
るが、特にこれらに限定されるわけではない。

#### 産業上の利用可能性

本発明にかかる非水電解質と負極用の複合粒子を使用した電池は、従来の炭素材料等を負極材料としたものよりも高容量で、かつサイクル特性、高率充放電特性および、高温保存特性に優れたものである。このため、本発明の電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができ、産業上の効果大なるものである。

表1

負極材料	固相A	固相B	溶融温度(℃)	固相線温度(℃)	仕込み比率(原子%)
材料A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	770	204	Sn : Mg = 50 : 50
材料B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1540	513	Sn : Fe = 70 : 30
材料C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	1200	800	Sn : Mo = 70 : 30
材料D	Sn	Zn、Sn固溶体	420	199	Sn : Zn = 90 : 10
材料E	Sn	Cd、Sn固溶体	232	133	Sn : Cd = 95 : 5
材料F	Sn	In、Sn固溶体	235	224	Sn : In = 98 : 2
材料G	Sn	Sn、Pb固溶体	232	183	Sn : Pb = 80 : 20
材料H	Si	Mg <sub>2</sub> Si	1415	946	Si : Mg = 70 : 30
材料I	Si	CoSi <sub>2</sub>	1495	1259	Si : Co = 85 : 15
材料J	Si	NiSi <sub>2</sub>	1415	993	Si : Ni = 69 : 31
材料K	Si	Si、Zn固溶体	1415	420	Si : Zn = 50 : 50
材料L	Si	Si、Al固溶体	1415	577	Si : Al = 40 : 60
材料M	Si	Si、Sn固溶体	1415	232	Si : Sn = 50 : 50
材料N	Zn	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	650	364	Zn : Mg = 92.9 : 7.8
材料O	Zn	Zn、Cu固溶体	1085	425	Zn : Cu = 97 : 3
材料P	Zn	VZn <sub>11</sub>	700	420	Zn : V = 94 : 6
材料Q	Zn	Zn、Cd固溶体	420	266	Zn : Cd = 50 : 50
材料R	Zn	Zn、Al固溶体	661	381	Zn : Al = 90 : 10
材料S	Zn	Zn、Ge固溶体	938	394	Zn : Ge = 97 : 3

表2

実施例	負極材料	初期放電容量 (mAH)	100サイクル目 放電容量 (mAH)	容量維持率 (%)
実施例 1	1 材料A	148	133	90
	2 材料B	147	131	89
	3 材料C	146	128	88
	4 材料D	146	131	90
	5 材料E	148	135	91
	6 材料F	147	134	91
	7 材料G	148	133	90
	8 材料H	150	135	90
	9 材料I	149	133	89
	10 材料J	152	138	91
	11 材料K	151	136	90
	12 材料L	153	135	88
	13 材料M	152	137	90
	14 材料N	149	136	91
	15 材料O	150	135	90
	16 材料P	146	130	89
	17 材料Q	147	132	90
	18 材料R	150	135	90
	19 材料S	147	131	89
実施例 2	1 材料A	150	135	90
	2 材料J	153	138	90
	3 材料N	150	137	91
実施例 3	1 材料A	147	131	89
	2 材料J	151	136	90
	3 材料N	152	135	89
実施例 4	1 材料A	147	132	90
	2 材料J	148	133	90
	3 材料N	146	131	90
実施例 5	1 材料A	148	133	90
	2 材料J	150	135	90
	3 材料N	151	136	90
比較例 PEO	黒鉛	116	107	92

表3

固体 電解 質	組成	イオン伝 導度 mS/ cm	耐酸化 分解電圧 V vs Li <sup>+</sup> /Li
a	0.01Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1. 8	10
b	0.02Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.35Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1. 6	9. 5
c	0.01Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1. 5	10
d	0.01Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1. 3	9. 0
e	0.01Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1. 6	10
f	0.02Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.35P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1. 4	9. 7
g	0.01Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1. 1	10
h	0.01Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1. 0	9. 3
i	0.01Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1. 7	10
j	0.02Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.35B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1. 5	9. 3
k	0.01Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1. 3	9. 9
l	0.01Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /0.63Li <sub>2</sub> S/0.36B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1. 2	9. 1

表4

電池	固体 電解 質	負極材料	初期放電 容量 (mAH)	100 サイクル目 放電容量 (mAH)	サイクル 容量 維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)
1	a	材料A	1498	1495	99.8	99.9
2		材料B	1491	1488	99.8	99.9
3		材料C	1478	1477	99.9	99.9
4		材料D	1482	1482	100	100
5		材料E	1500	1497	99.8	99.9
6		材料F	1489	1485	99.7	99.8
7		材料G	1497	1494	99.8	100
8		材料H	1565	1560	99.7	100
9		材料I	1552	1551	99.9	100
10		材料J	1579	1577	99.9	99.9
11		材料K	1575	1571	99.7	99.9
12		材料L	1591	1588	99.8	100
13		材料M	1591	1589	99.9	100
14		材料N	1551	1549	99.9	100
15		材料O	1556	1556	100	99.9
16		材料P	1521	1520	99.9	100
17		材料Q	1528	1527	99.9	100
18		材料R	1559	1557	99.9	99.9
19		材料S	1526	1524	99.9	100
比較 例	a	黒鉛	1208	1204	99.7	99.9
		Al-Li 合金	1493	704	47.2	99.2
1	b	材料A	1496	1492	99.7	99.5
2		材料B	1488	1485	99.8	99.7
3		材料C	1476	1472	99.7	99.8
4		材料D	1482	1481	99.9	99.4
5		材料E	1497	1497	100	99.3
6		材料F	1488	1485	99.8	99.7
7		材料G	1492	1488	99.6	99.6
8		材料H	1561	1559	99.9	98.9
9		材料I	1550	1550	100	99.9
10		材料J	1574	1571	99.8	99.2
11		材料K	1575	1570	99.7	99.3
12		材料L	1588	1585	99.8	99.4
13		材料M	1589	1589	100	99.9

14		材料N	1548	1546	99.9	99.3
15		材料O	1550	1545	99.7	99.4
16		材料P	1516	1507	99.4	99.6
17		材料Q	1523	1508	99.0	99.2
18		材料R	1555	1547	99.5	99.1
19		材料S	1521	1509	99.2	98.8
比較 例	b	黒鉛	1202	1198	99.7	98.9
		Al-Li 合金	1489	689	46.3	99.0
1	c	材料A	1487	1480	99.5	99.0
2		材料B	1480	1479	99.9	98.9
3		材料C	1467	1460	99.5	98.8
4		材料D	1471	1459	99.2	98.2
5		材料E	1489	1477	99.2	99.3
6		材料F	1478	1462	98.9	98.9
7		材料G	1486	1470	98.9	99.1
8		材料H	1554	1542	99.2	99.3
9		材料I	1541	1530	99.3	100
10		材料J	1568	1563	99.7	99.7
11		材料K	1564	1560	99.7	99.3
12		材料L	1580	1577	99.8	99.0
13		材料M	1579	1571	99.5	98.8
14		材料N	1540	1532	99.5	98.7
15		材料O	1545	1534	99.3	98.9
16		材料P	1510	1501	99.4	99.1
17		材料Q	1517	1512	99.7	99.3
18		材料R	1548	1540	99.5	99.2
19		材料S	1515	1505	99.3	99.4
比較 例	c	黒鉛	1197	1190	99.4	99.7
		Al-Li 合金	1482	682	46.0	99.3
1	d	材料A	1494	1485	99.4	99.3
2		材料B	1487	1480	99.5	99.1
3		材料C	1474	1465	99.4	99.6
4		材料D	1478	1469	99.4	99.7
5		材料E	1496	1485	99.3	98.8
6		材料F	1485	1472	99.1	99.4
7		材料G	1493	1480	99.1	100
8		材料H	1561	1549	99.2	99.9
9		材料I	1548	1535	99.2	99.8
10		材料J	1575	1560	99.0	99.3
11		材料K	1570	1557	99.2	99.1

12		材料L	1587	1569	98.9	99.4
13		材料M	1586	1571	99.1	98.7
14		材料N	1547	1530	98.9	98.9
15		材料O	1552	1539	99.2	99.3
16		材料P	1517	1501	98.9	98.9
17		材料Q	1524	1511	99.1	100
18		材料R	1555	1542	99.2	99.4
19		材料S	1522	1508	99.1	99.7
比較 例	d	黑鉛	1204	1197	99.4	99.2
		Al-Li 合金	1489	673	45.2	99.3
1	e	材料A	1492	1477	99.0	98.9
2		材料B	1485	1469	98.8	98.4
3		材料C	1472	1455	98.8	98.6
4		材料D	1476	1457	98.7	98.4
5		材料E	1494	1480	99.1	99.4
6		材料F	1483	1467	98.9	99.1
7		材料G	1491	1475	98.9	98.6
8		材料H	1559	1442	98.9	98.5
9		材料I	1546	1530	99.0	98.4
10		材料J	1573	1559	99.1	98.7
11		材料K	1569	1553	99.0	99.8
12		材料L	1585	1569	99.0	100
13		材料M	1584	1572	99.2	99.3
14		材料N	1545	1529	99.0	98.7
15		材料O	1550	1538	99.2	98.6
16		材料P	1515	1500	99.0	99.2
17		材料Q	1522	1510	99.2	98.9
18		材料R	1553	1541	99.2	98.5
19		材料S	1520	1503	98.9	98.8
比較 例	e	黑鉛	1202	1189	98.9	98.7
		Al-Li 合金	1487	669	45.0	99.7
1	f	材料A	1490	1480	99.3	100
2		材料B	1483	1472	99.3	99.9
3		材料C	1470	1457	99.1	98.9
4		材料D	1474	1460	99.1	99.3
5		材料E	1492	1479	99.1	99.4
6		材料F	1481	1466	99.0	100
7		材料G	1489	1472	98.9	99.3
8		材料H	1557	1542	99.0	99.2
9		材料I	1544	1530	99.1	98.8

10		材料J	1571	1554	98.9	98.7
11		材料K	1566	1549	98.9	99.0
12		材料L	1583	1560	98.5	100
13		材料M	1582	1568	99.1	99.3
14		材料N	1543	1530	99.2	98.7
15		材料O	1548	1532	99.0	98.3
16		材料P	1513	1497	98.9	98.1
17		材料Q	1520	1500	98.7	98.4
18		材料R	1551	1535	99.0	99.2
19		材料S	1518	1499	98.7	99.3
比較 例	f	黑鉛	1200	1185	98.9	98.1
		Al-Li 合金	1485	697	46.9	97.8
1	g	材料A	1489	1477	99.2	99.6
2		材料B	1482	1469	99.1	99.1
3		材料C	1468	1452	98.9	99.3
4		材料D	1472	1460	99.2	98.4
5		材料E	1490	1478	99.2	98.9
6		材料F	1480	1466	99.1	99.2
7		材料G	1487	1470	98.9	99.4
8		材料H	1555	1541	99.1	98.7
9		材料I	1543	1529	99.1	98.9
10		材料J	1569	1550	98.8	99.0
11		材料K	1564	1549	99.0	99.1
12		材料L	1581	1570	99.3	99.4
13		材料M	1580	1567	99.2	99.2
14		材料N	1542	1530	99.2	100
15		材料O	1517	1500	98.9	99.1
16		材料P	1510	1497	99.1	99.7
17		材料Q	1518	1502	98.9	98.3
18		材料R	1549	1530	98.9	98.8
19		材料S	1517	1499	98.8	99.0
比較 例	g	黑鉛	1198	1180	98.5	99.8
		Al-Li 合金	1482	677	45.7	99.3
1	h	材料A	1495	1479	98.9	99.1
2		材料B	1490	1477	99.1	99.2
3		材料C	1472	1451	98.6	98.3
4		材料D	1479	1468	99.3	99.3
5		材料E	1496	1481	99.0	98.9
6		材料F	1486	1472	99.1	99.2
7		材料G	1493	1472	98.6	98.6

8		材料H	1 5 6 1	1 5 4 0	9 8 . 7	9 8 . 4
9		材料 I	1 5 4 9	1 5 3 0	9 8 . 8	9 8 . 7
10		材料 J	1 5 7 5	1 5 5 7	9 8 . 9	9 9 . 0
11		材料 K	1 5 6 9	1 5 5 0	9 8 . 8	9 9 . 3
12		材料 L	1 5 8 7	1 5 7 0	9 8 . 9	9 9 . 4
13		材料 M	1 5 8 6	1 5 6 9	9 8 . 9	9 9 . 2
14		材料 N	1 5 4 8	1 5 4 0	9 9 . 5	9 9 . 0
15		材料 O	1 5 2 2	1 5 0 2	9 8 . 7	9 8 . 8
16		材料 P	1 5 1 6	1 5 0 0	9 8 . 9	9 9 . 1
17		材料 Q	1 5 2 4	1 5 0 9	9 9 . 0	9 9 . 3
18		材料 R	1 5 5 5	1 5 3 8	9 8 . 9	9 9 . 0
19		材料 S	1 5 2 4	1 5 0 9	9 9 . 0	9 8 . 7
比較 例	h	黑鉛	1 2 0 7	1 1 8 8	9 8 . 4	9 9 . 2
		Al-Li 合金	1 4 9 0	7 1 4	4 7 . 9	9 8 . 9
1	i	材料 A	1 5 0 1	1 4 9 8	9 9 . 8	9 9 . 7
2		材料 B	1 4 9 6	1 4 9 4	9 9 . 9	9 9 . 6
3		材料 C	1 4 7 8	1 4 7 0	9 9 . 5	9 9 . 2
4		材料 D	1 4 8 4	1 4 7 7	9 9 . 5	9 9 . 0
5		材料 E	1 5 0 1	1 4 9 0	9 9 . 3	9 9 . 4
6		材料 F	1 4 9 2	1 4 7 9	9 9 . 1	9 8 . 7
7		材料 G	1 4 9 9	1 4 7 9	9 8 . 7	9 8 . 8
8		材料 H	1 5 6 7	1 5 6 1	9 9 . 6	9 9 . 1
9		材料 I	1 5 4 7	1 5 2 9	9 8 . 8	9 9 . 0
10		材料 J	1 5 8 0	1 5 6 1	9 8 . 9	9 9 . 2
11		材料 K	1 5 6 7	1 5 6 1	9 9 . 0	9 9 . 4
12		材料 L	1 5 9 2	1 5 7 0	9 8 . 6	9 8 . 9
13		材料 M	1 5 9 1	1 5 7 1	9 8 . 7	9 8 . 9
14		材料 N	1 5 5 3	1 5 4 7	9 9 . 6	9 9 . 1
15		材料 O	1 5 2 9	1 5 0 2	9 8 . 2	9 9 . 1
16		材料 P	1 5 2 3	1 5 0 5	9 8 . 8	9 9 . 2
17		材料 Q	1 5 3 0	1 5 1 0	9 8 . 7	9 8 . 9
18		材料 R	1 5 6 2	1 5 4 7	9 9 . 0	9 8 . 3
19		材料 S	1 5 3 1	1 5 1 1	9 8 . 7	9 8 . 4
比較 例	i	黑鉛	1 2 1 2	1 1 9 9	9 8 . 9	9 9 . 2
		Al-Li 合金	1 4 9 6	7 2 1	4 8 . 2	9 9 . 5
1	j	材料 A	1 4 9 9	1 4 8 2	9 8 . 9	9 8 . 8
2		材料 B	1 4 9 4	1 4 7 7	9 8 . 9	9 9 . 1
3		材料 C	1 4 7 7	1 4 6 2	9 9 . 0	9 9 . 2
4		材料 D	1 4 8 3	1 4 6 6	9 8 . 9	9 8 . 7
5		材料 E	1 4 9 9	1 4 8 2	9 8 . 9	9 8 . 6

6		材料F	1490	1473	98. 9	99. 3
7		材料G	1496	1478	98. 9	99. 5
8		材料H	1565	1548	98. 9	98. 4
9		材料I	1545	1532	99. 2	98. 8
10		材料J	1578	1560	98. 9	98. 3
11		材料K	1573	1557	98. 9	99. 1
12		材料L	1589	1570	98. 8	99. 0
13		材料M	1588	1569	98. 8	98. 4
14		材料N	1550	1528	98. 6	98. 7
15		材料O	1527	1508	98. 8	99. 0
16		材料P	1519	1501	98. 8	99. 3
17		材料Q	1526	1512	99. 1	99. 1
18		材料R	1559	1540	98. 8	98. 6
19		材料S	1528	1511	98. 9	98. 7
比較 例	j	黑鉛	1209	1191	98. 5	98. 9
		Al-Li 合金	1492	703	47. 1	98. 9
1	k	材料A	1493	1473	98. 7	98. 9
2		材料B	1488	1467	98. 6	99. 1
3		材料C	1471	1453	98. 8	99. 3
4		材料D	1477	1456	98. 6	98. 8
5		材料E	1493	1472	98. 6	98. 8
6		材料F	1484	1465	98. 7	98. 6
7		材料G	1489	1466	98. 5	98. 9
8		材料H	1558	1539	98. 8	98. 7
9		材料I	1540	1520	98. 7	99. 0
10		材料J	1571	1553	98. 9	98. 8
11		材料K	1567	1545	98. 6	98. 5
12		材料L	1582	1561	98. 7	98. 5
13		材料M	1581	1560	98. 7	98. 7
14		材料N	1541	1519	98. 6	98. 7
15		材料O	1520	1499	98. 6	99. 3
16		材料P	1512	1493	98. 7	99. 7
17		材料Q	1522	1503	98. 8	99. 4
18		材料R	1551	1531	98. 7	98. 0
19		材料S	1519	1500	98. 7	98. 2
比較 例	k	黑鉛	1202	1183	98. 4	99. 1
		Al-Li 合金	1485	689	46. 4	99. 2
1	l	材料A	1491	1472	98. 7	99. 4
2		材料B	1486	1460	98. 3	99. 0
3		材料C	1469	1443	98. 2	98. 9

4		材料D	1 4 7 5	1 4 5 2	9 8. 4	9 8. 5
5		材料E	1 4 9 0	1 4 6 8	9 8. 5	9 8. 7
6		材料F	1 4 8 2	1 4 6 0	9 8. 5	9 8. 9
7		材料G	1 4 8 7	1 4 6 2	9 8. 3	9 9. 1
8		材料H	1 5 5 7	1 5 3 5	9 8. 6	9 9. 4
9		材料I	1 5 3 7	1 5 1 1	9 8. 3	9 9. 2
10		材料J	1 5 6 8	1 5 4 6	9 8. 6	9 8. 3
11		材料K	1 5 6 5	1 5 3 7	9 8. 2	9 8. 7
12		材料L	1 5 7 9	1 5 6 3	9 9. 0	9 9. 1
13		材料M	1 5 7 9	1 5 6 1	9 8. 9	9 9. 3
14		材料N	1 5 3 8	1 5 0 8	9 8. 0	9 8. 1
15		材料O	1 5 1 6	1 4 9 5	9 8. 6	9 8. 2
16		材料P	1 5 1 0	1 4 9 1	9 8. 7	9 8. 6
17		材料Q	1 5 1 9	1 5 0 0	9 8. 7	9 9. 4
18		材料R	1 5 4 8	1 5 2 5	9 8. 5	9 9. 1
19		材料S	1 5 1 6	1 4 9 5	9 8. 6	9 9. 2
比較 例		黑鉛	1 1 9 7	1 1 7 9	9 8. 5	9 8. 9
		Al-Li 合金	1 4 8 0	6 6 6	4 5. 0	9 8. 7

## 請求の範囲

1. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液および固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、前記固体電解質はポリマーゲル電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

2. 請求項1の記載において、前記正極がリチウム含有複合酸化物と前記ポリマーゲル電解質を構成するポリマーを含み、前記負極が前記複合粒子と前記ポリマーゲル電解質を構成するポリマーを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

15

3. 請求項1または2の記載において、前記ポリマーがポリアルキレンオキサイドまたはその誘導体を骨格とするポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

20

4. 請求項1または2の記載において、前記ポリマーがアクリロニトリル、フッ化ビニリデン、6フッ化プロピレン、4フッ化エチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルの群の中から選ばれた少なくとも一つのモノマーからなる重合体またはその共重合体であることを特徴とする非水電解質二次電池。

25

5. 請求項1または2の記載において、前記ポリマーが、ポリエステルまたはその誘導体を骨格とするポリエステル系ポリマーであることを特徴とする非水電解質二次電池。

6. 請求項1または2の記載において、前記ポリマーが、メタクリレートとエチレンオキサイドの共重合体であることを特徴とする非水電解質二次電池。

7. 請求項 1 または 2 の記載において、前記ポリマーゲル電解質に、疎水性処理を行った微粒子、ポリオレフィン系の繊維、不織布から選ばれた構造補強材が少なくとも一種類含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。
- 5     8. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液および固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族、13 族元素、ならびに炭素を除く 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、前記固体電解質はリチウムイオン導電性ガラス状固体電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。
- 15    9. 請求の範囲第 8 項の記載において、リチウムイオン導電性ガラス状固体電解質が、少なくとも硫化リチウムを含む第 1 の成分と、硫化けい素、硫化りんおよび硫化ほう素からなる群より選ばれる少なくとも一つからなる第 2 の成分と、りん酸リチウム、硫酸リチウム、ほう酸リチウム、けい酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも一つからなる第 3 の成分とからなる原料から合成されたりチウムイオン導電性ガラス状固体電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。



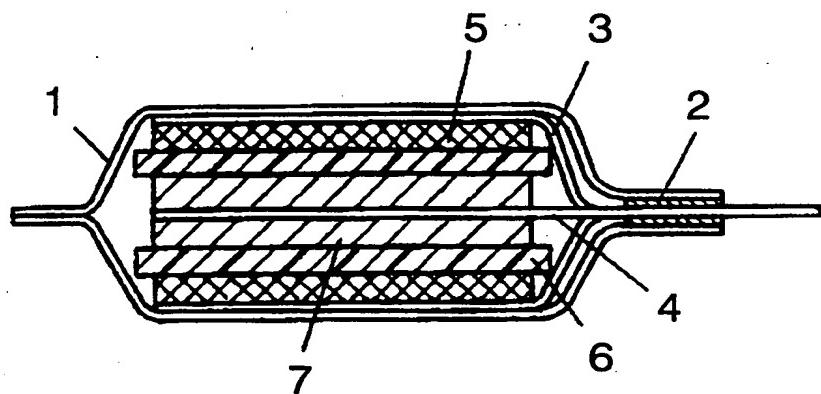
09/601234

WO 00/33400

PCT/JP99/06686

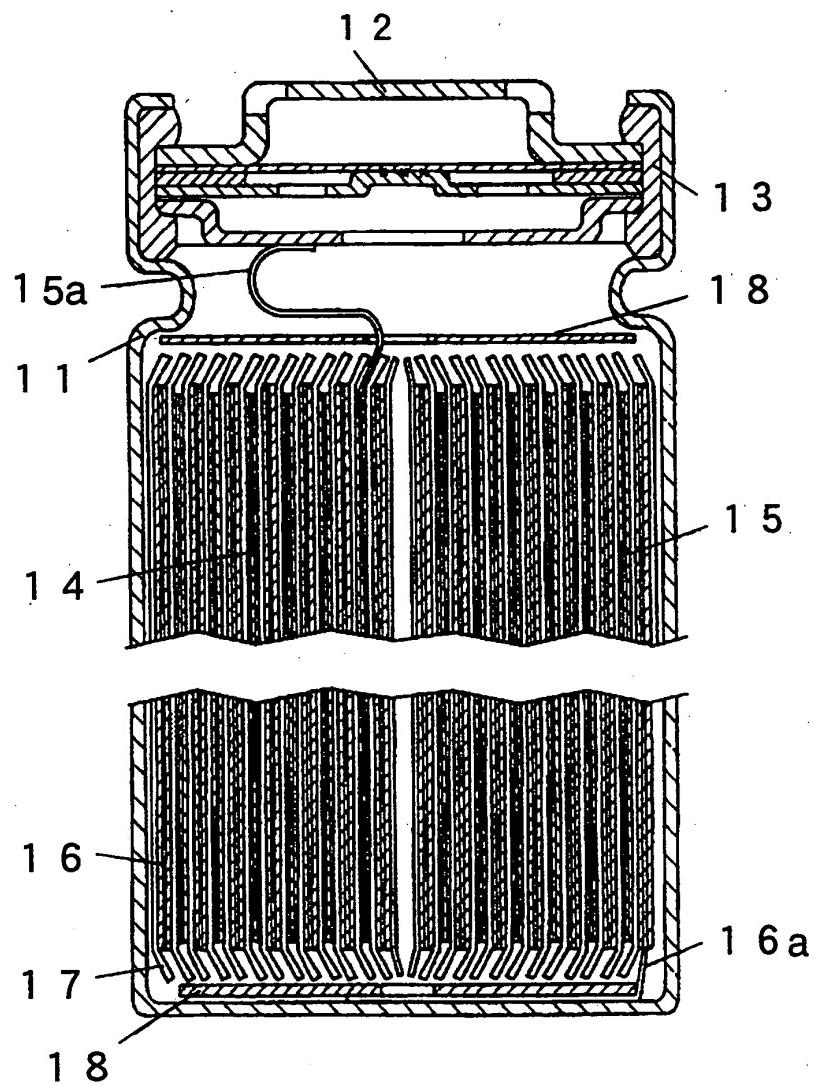
1/3

第1図



2/3

## 第2図



3/3

## 図面の参照符号の一覧表

- 1 電池ケース
- 2 リード部溶着シール
- 3 正極リード
- 4 負極リード
- 5 正極
- 6 ポリマーゲル電解質
- 7 負極
- 1 1 電池ケース
- 1 2 封口板
- 1 3 絶縁パッキング
- 1 4 極板群
- 1 5 正極板
- 1 5 a 正極リード
- 1 6 負極板
- 1 6 a 負極リード
- 1 7 固体電解質シート
- 1 8 絶縁リング

535 Rec'd PCT/PTO 31 JUL 2000

RECORDED

## 特許協力条約

PCT

EP

US

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P21673-P0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/06686	国際出願日 (日.月.年) 30.11.99	優先日 (日.月.年) 02.12.98
出願人(氏名又は名称) 松下電器産業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
  - この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
  - この国際出願に含まれる書面による配列表
  - この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  - 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
  - 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  - 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
  - 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものと承認する。

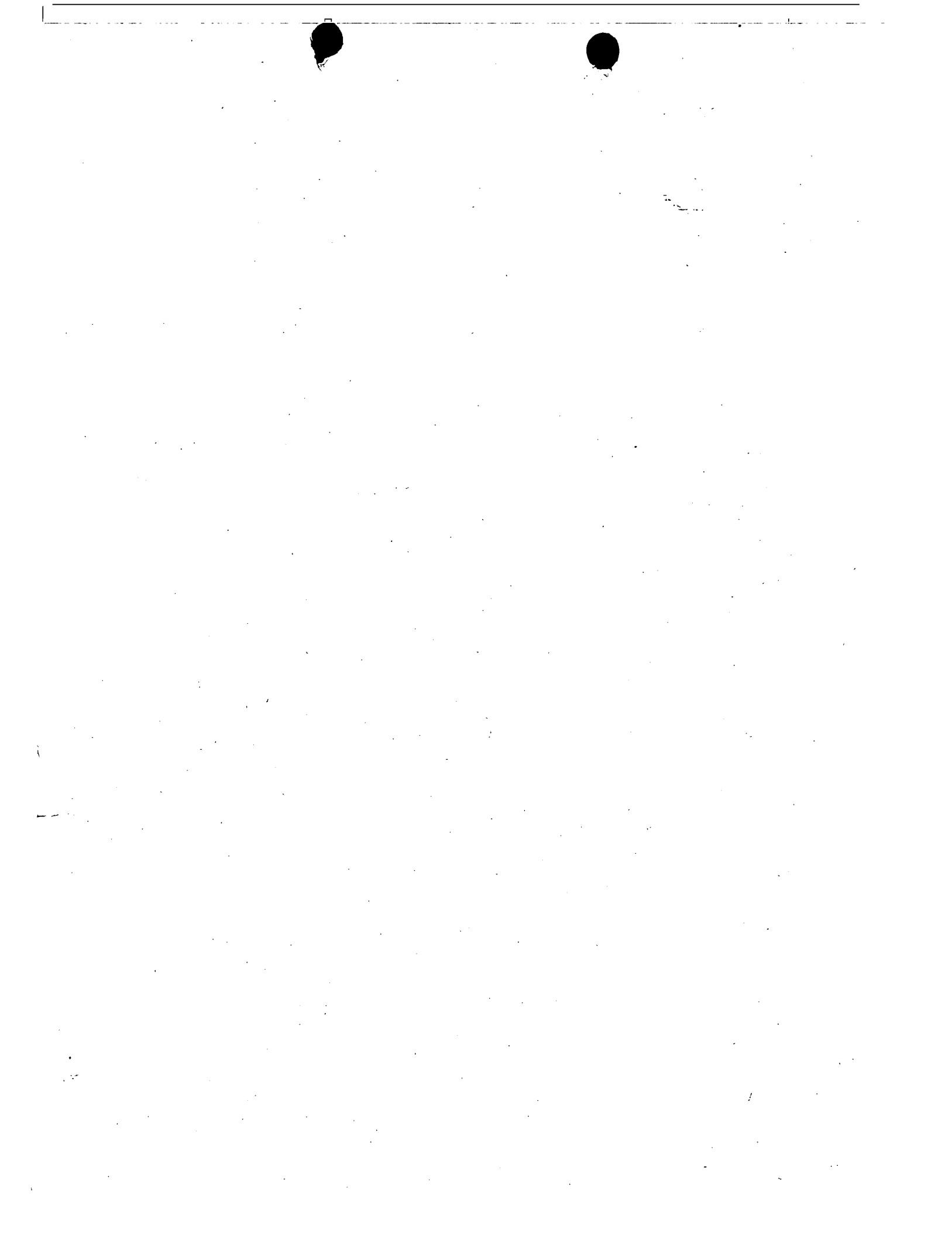
第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' H01M4/02, H01M4/38, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' H01M4/02, H01M4/38, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2000
日本国登録実用新案公報	1994-2000
日本国実用新案登録公報	1996-2000

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 10-92424, A、(三菱電線工業株式会社)、10.4月1998(10.04.98) 請求項1-5、段落0007-0012など (ファミリーなし)	1-8 9
EX	JP, 11-185753, A、(富士写真フィルム株式会社)、9.7月.1999(09.0 7.99)、請求項1-8、段落0019など (ファミリーなし)	1, 3-8
Y	US, 5677081, A、(Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)、 14.10.97, claime 1-6 (& JP, 8-148180, A、請求項1-8ほか & EP, 704920, A)	9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

15.02.00

## 国際調査報告の発送日

22.02.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

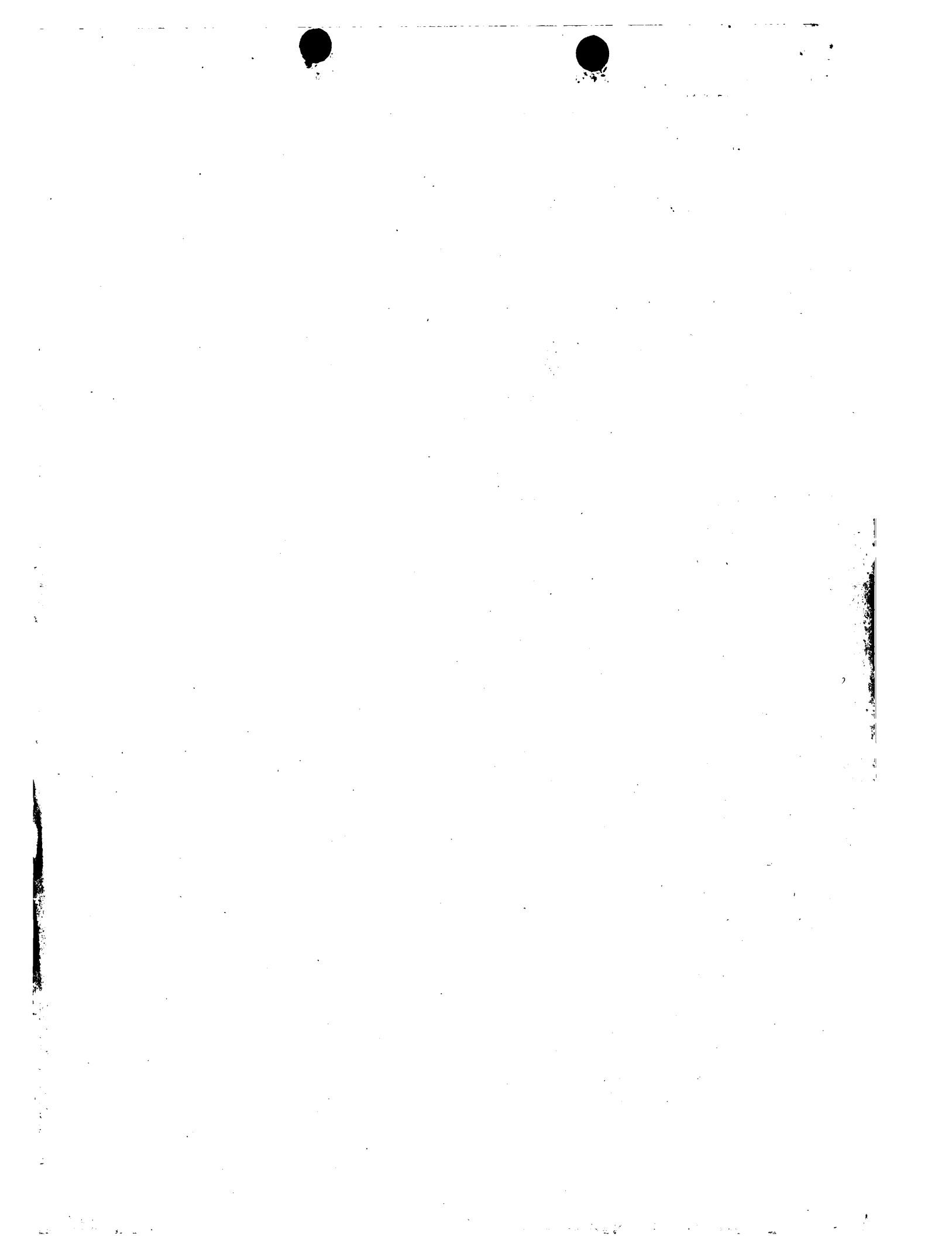
特許庁審査官（権限のある職員）

植前充司

4 X 9445



電話番号 03-3581-1101 内線 3477



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 6-279049, A、(松下電器産業株式会社)、4. 10月. 1994(04. 10. 94) 段落 0002, 実施例ほか (ファミリーなし)	9
Y	JP, 5-310418, A、(松下電器産業株式会社)、22. 11月. 1993(22. 11. 93) 請求項 1 - 3, 実施例ほか (ファミリーなし)	9
E A	JP, 11-135120, A、(花王株式会社)、21. 5月. 1999(21. 05. 99) 請求項 1 - 7、段落 0010 - 0014 など (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP, 63-274058, A、(富士電気化学株式会社)、11. 11月. 1988(11. 11. 88) 特許請求の範囲第 1 項 - 第 3 項ほか (ファミリーなし)	1
A	JP, 3-37964, A、(三洋電機株式会社)、19. 2月. 1991(19. 02. 91) 請求項 1, 2 ほか (ファミリーなし)	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)